

УДК 66.087.7

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-11-21

## Определение периода наращивания рыхлого осадка цинка с использованием методов интервального анализа

© 2020 г. **В.С. Никитин, Т.Н. Останина, С.И. Кумков, В.М. Рудой, Н.И. Останин**Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург

Институт математики и механики (ИММ) им. Н.Н. Красовского УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 22.10.19 г., доработана 27.01.20 г., подписана в печать 31.01.20 г.

Особенностью получения металлических порошков электролизом на постоянном токе является изменение морфологии частиц по толщине слоя рыхлого осадка вплоть до образования крупных сферолитов. Для создания однородного по составу порошка необходимо периодически счищать осадок с катода. В настоящей работе обоснован выбор параметра, характеризующего изменение свойств рыхлого осадка, и предложен способ определения периодичности отделения его от катода. Рыхлые осадки цинка получали при температуре 25 °С из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль·л<sup>-1</sup> ZnO и 4 моль·л<sup>-1</sup> NaOH, при задании тока, превышающего в 6 раз предельный диффузионный ток в расчете на гладкий электрод. Непосредственно в процессе электролиза были выполнены измерения потенциала электрода, толщины осадка и объема выделившегося водорода. Перераспределение токов между выделениями металла и водорода приводит к изменению структуры частиц рыхлого осадка. Показано, что значение дифференциального выхода по току цинка является показателем, характеризующим изменение плотности рыхлых осадков цинка. Для осаждения однородного по свойствам рыхлого осадка его величина не должна превышать 0,96. Дальнейшее увеличение выхода по току приведет к образованию сростков на фронте роста осадка. Для определения периодичности удаления рыхлого осадка с катода предложено использовать эмпирическое уравнение зависимости дифференциального выхода по току цинка от времени. Проведен математико-статистический анализ данных, полученных в 6 параллельных опытах. Использование интервального подхода позволило существенно сузить трубку допустимых значений дифференциального выхода по току и, как следствие, определить с приемлемой точностью коэффициенты эмпирического уравнения и рассчитать время наращивания однородного по структуре осадка. Полученный подход может быть использован для оценки времени осаждения рыхлых осадков металлов, сопровождающихся выделением водорода.

**Ключевые слова:** цинковый порошок, электроосаждение, выход по току, время наращивания, параметры процесса, оценивание, методы интервального анализа.

**Никитин В.С.** – канд. хим. наук, ст. препод. кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: nikitin-viacheslav@mail.ru.

**Останина Т.Н.** – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: ostni@mail.ru.

**Кумков С.И.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИММ УрО РАН (620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 16). E-mail: kumkov@imm.uran.ru.

**Рудой В.М.** – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: vlmx@rambler.ru.

**Останин Н.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: n.i.ostanin@urfu.ru.

**Для цитирования:** Никитин В.С., Останина Т.Н., Кумков С.И., Рудой В.М., Останин Н.И. Определение периода наращивания рыхлого осадка цинка с использованием методов интервального анализа. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 11–21.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-11-21.

*Nikitin V.S., Ostanina T.N., Kumkov S.I., Rudoy V.M., Ostanin N.I.*

### **Determination of the growth time period of loose zinc deposit using interval analysis methods**

The peculiarity of obtaining metal powders by direct current electrolysis is changes in the morphology of particles over the loose deposit layer thickness up to the formation of large spherulites. Deposit should be periodically removed from the cathode in order to obtain a powder with homogeneous composition. This paper justifies the choice of the parameter describing the change in loose deposit properties, and proposes a method for determining the periodicity of its removal from the cathode. Loose zinc deposits were obtained at 25 °C from zincate electrolyte containing 0.3 mol·l<sup>-1</sup> of ZnO and 4 mol·l<sup>-1</sup> of NaOH at a current setpoint exceeding 6 times the limiting diffusion current calculated using the smooth electrode. Electrode potential, deposit thickness and evolved hydrogen volume were measured directly in the process of electrolysis. Current redistribution between the metal reduction and hydrogen evolution leads to a change in the structure of loose deposit particles. It is shown that the differential current efficiency of

zinc is the parameter describing the change in the loose zinc deposit density. Its value should not exceed 0.96 to ensure deposition of loose deposit with homogeneous properties. A further increase in current efficiency will lead to the formation of aggregates at the deposit growth front. It is proposed to determine the periodicity of loose deposit removal from the cathode using the empirical equation for the time dependency of differential current efficiency of zinc. The mathematical and statistical analysis of the data obtained in six replicates was carried out. The interval approach made it possible to significantly narrow the range of permissible differential current efficiency values and, as a consequence, to determine empirical equation coefficients with acceptable accuracy and calculate the growth time period of a deposit with homogeneous structure. The obtained approach can be used to estimate the time period of loose metal deposition accompanied by hydrogen evolution.

**Keywords:** zinc powders, electrodeposition, current efficiency, growth time period, process parameters, estimation, interval analysis methods.

**Nikitin V.S.** – Cand. Sci. (Chem.), senior lecturer of the Department of technology of electrochemical manufactures (TEM), Ural Federal University (UrFU) (620062, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: nikitin-viacheslav@mail.ru.

**Ostanina T.N.** – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: ostni@mail.ru.

**Kumkov S.I.** – Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of N.N. Krasovskii Institute of Mathematics and Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMM UB RAS) (620108, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya str., 16). E-mail: kumkov@imm.uran.ru.

**Rudoy V.M.** – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: vlmx@rambler.ru.

**Ostanin N.I.** – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: n.i.ostanin@urfu.ru.

**Citation:** Nikitin V.S., Ostanina T.N., Kumkov S.I., Rudoy V.M., Ostanin N.I. Determination of the growth time period of loose zinc deposit using interval analysis methods. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 11–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-11-21.

---

## Введение

Важнейшей составляющей технологии порошковой металлургии является производство сырья — металлических порошков. Наиболее универсальными способами их получения являются физико-химические методы, в частности электролиз солей металлов [1, 2]. После отделения рыхлых осадков металлов от катода их подвергают дальнейшей переработке и получают металлические порошки, которые обладают дендритной структурой. Прессованные материалы из электролитических порошков металлов (цинка, меди, никеля, железа и др.) благодаря своей пористости имеют высокоразвитую поверхность, что дает возможность использовать их в качестве электродов в источниках тока, катализаторов, носителей каталитически активного вещества и т.п. [1–20]. Форма частиц порошков цинка оказывает влияние на защитные свойства цинкнаполненных протекторных покрытий [19–20]. Применение электролитических порошков цинка позволяет снизить расход пигмента при производстве цинкнаполненных лакокрасочных материалов.

В промышленности электролитические рыхлые осадки металлов, как правило, получают при гальваностатическом электролизе [1, 21]. Структурные характеристики осадка зависят от состава электролита [7–10, 12–18], режима электролиза [8,

15, 16, 18, 22, 23], а также интенсивности сопутствующего выделения водорода [6, 13–16, 22–27]. Важной особенностью задания режима постоянного тока является то, что в процессе роста осадка на катоде изменяются его физические характеристики: плотность, пористость, удельная поверхность, морфология структурных элементов [13, 22, 28]. При длительном осаждении рыхлых осадков ряда металлов (таких, как цинк, медь, никель, железо и др.) в гальваностатических условиях электролиза на фронте роста осадка образуются крупные частицы компактного металла — сферолиты [1, 13]. Порошки, которые получают после съема такого осадка с катода, имеют неоднородный состав из-за наличия фракции крупных частиц. На практике для создания однородного по гранулометрическому составу порошка регламентируют продолжительность наращивания осадка, т.е. определяют периодичность его отделения от катодной основы [1, 13]. В промышленности данное время подбирается эмпирически на основе производственного опыта. При этом от продолжительности периода наращивания осадка зависят не только структурные характеристики полученного из него порошка, но и производительность процесса (частота удаления осадка с катода), а также затраты на электроэнергию.

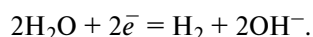
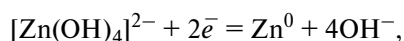
В настоящее время отсутствует научно обоснованный подход к определению времени наращивания рыхлого осадка, который позволил бы получать металлические порошки с однородными свойствами. Такой подход должен включать в себя выбор показателя, характеризующего изменение свойств рыхлого осадка, а также оценку области возможного изменения этого показателя. Важно отметить, что последний должен быть связан с параметром электроосаждения, который можно измерять (контролировать) во время электролиза. Поскольку процесс формирования рыхлых осадков по своей природе стохастический и зависит от многих факторов, то для определения продолжительности наращивания осадка с максимальной возможной точностью (с минимальной погрешностью) необходима специальная математико-статистическая обработка экспериментальных данных.

Целью данной работы является выбор показателя, характеризующего изменение свойств рыхлого осадка цинка в процессе электролиза, и способа определения продолжительности электроосаждения в гальваностатических условиях.

Для достижения поставленной цели непосредственно в процессе электролиза выполнены измерения толщины осадка, электрохимических параметров и объема выделившегося водорода.

## Методика исследований

Рыхлые осадки цинка получали при температуре 25 °С из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л NaOH, при задании тока ( $I = 0,0614$  А), превышающего в 6 раз предельный диффузионный ток в расчете на гладкий электрод. В этих условиях процесс кристаллизации рыхлых осадков цинка сопровождается интенсивным выделением газообразного водорода:



Рабочий электрод был изготовлен из проволоки цинка диаметром  $d_0 = 0,2$  см и высотой  $H = 1$  см. Нерабочую поверхность проволоки изолировали лентой из политетрафторэтилена. Поверхность электрода перед каждым опытом зачищали наждачной бумагой с малым размером зерна, обезжиривали содовым раствором, затем тщательно промывали дистиллированной водой. Вспомогательным электродом являлась цинковая пласти-

на. Потенциал измеряли относительно неполяризованного цинкового электрода в исследуемом растворе [21]. В дальнейшем потенциал пересчитывали по водородной шкале. Электролиз и поляризационные измерения проводили с помощью электрохимической станции «Solartron 1280C» (Solartron Analytical, Англия).

Для исследований использовали установку, которая позволяла фиксировать процесс роста осадка на видеокамеру и осуществлять сбор газообразного водорода в бюретку, соединенную с воронкой, расположенной над рабочим электродом [13, 21]. По видеозаписи измеряли диаметр электрода с осадком и определяли толщину слоя рыхлого осадка ( $y$ ). С учетом величины  $y$  рассчитывали объем рыхлого осадка ( $V_{\text{dep}}$ ) в любой момент времени ( $t$ ):

$$V_{\text{dep}}(t) = \left[ \frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} - \frac{\pi d_0^2}{4} \right] H.$$

Измеренный объем газа ( $V_{\text{H}_2}$ ) приводили к стандартным условиям ( $T_0 = 273$  К,  $P_0 = 760$  мм рт. ст.) и применяли для расчета выхода по току водорода ( $Ce_{\text{H}_2}$ ):

$$Ce_{\text{H}_2}(t) = \frac{2V_{\text{H}_2}(t)F}{9It},$$

где  $F = 96485$  Кл/моль — постоянная Фарадея,  $\vartheta = 22400$  см<sup>3</sup>/моль — мольный объем газа в стандартных условиях.

Водород оказывает существенное влияние на морфологию частиц рыхлых осадков [13–16, 22–28]. При этом количество выделяющегося водорода в процессе роста осадка меняется. Большинство авторов [15, 16, 23–25] в качестве параметра, характеризующего процесс выделения водорода, используют средний выход по току водорода или металла за весь период наращивания осадка.

В данной работе применяли показатель дифференциального (мгновенного) значения выхода по току, характеризующего долю тока, которая идет на конкретный процесс за небольшой промежуток времени  $\Delta t$  [13, 22]. Дифференциальный выход по току водорода рассчитывали по изменению объема водорода  $\Delta V_{\text{H}_2}$ :

$$Ce_{\text{H}_2}^d(t) = \frac{2V_{\text{H}_2}(t)F}{9I\Delta t}.$$

Поскольку при осаждении рыхлых осадков цинка на электроде протекают два параллельных процесса, то дифференциальный выход по току

цинка ( $Ce_{Zn}^d(t)$ ) определяли как разность:  $Ce_{Zn}^d(t) = 1 - Ce_{H_2}^d(t)$ .

Массу осадков цинка рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода по току:

$$m_{dep}(t) = \frac{A_{Zn} I}{zF} \int_0^t Ce_{Zn}^d(t) dt,$$

где  $A_{Zn}$  — атомная масса цинка,  $z$  — количество электронов, принимающих участие в реакции.

Мерой однородности рыхлого осадка может являться постоянство плотности осадка по его толщине. В работе определяли плотность осадков *in situ*, т.е. до удаления осадка с электрода, с учетом объема и массы осадка, найденных на основе экспериментальных данных. Для оценки однородности рыхлого слоя рассчитывали дифференциальную плотность ( $\rho_{dep}^d$ ):  $\rho_{dep}^d = \Delta m_{dep} / \Delta V_{dep}$  (здесь  $\Delta m_{dep}$ ,  $\Delta V_{dep}$  — изменение массы и объема осадка за небольшой промежуток времени).

Для математико-статистической обработки результатов было проведено 6 параллельных опытов по электроосаждению рыхлых осадков цинка.

Для изучения структуры дендритов были изготовлены шлифы поперечного сечения электрода с осадками цинка. Осадок тщательно промывали, стараясь не повредить ветви дендритов (вначале в дистиллированной воде, затем в спирте), сушили на воздухе и заливали эпоксидной смолой. Анализ внешнего вида шлифов проводили с помощью микроскопа OLYMPUS BX-51 (Япония).

## Результаты и их обсуждение

Проведенные измерения показали, что скорость удлинения дендритов, образующих рыхлый осадок цинка, во времени уменьшается, а величина дифференциального выхода по току цинка увеличивается (рис. 1).

При задании тока, превышающего в 6 раз величину предельного диффузионного тока на гладкой поверхности, выход по току цинка в самом начале электролиза достигает 75–85 % (см. рис. 1), что существенно выше, чем можно было ожидать. Причина столь высокого выхода по току цинка связана с тем, что осаждение происходит преимущественно на вершинах неровностей, а затем на вершинах ветвей дендритов, образующих фронт роста осадка, в условиях сферической диффузии [1].

Предельная плотность тока сферической диффузии  $i_{sph}$  на несколько порядков выше предельной диффузионной плотности тока на плоской

поверхности вследствие малого радиуса вершин ( $r < 1$  мкм) [13, 29]:

$$i_{Me} = i_{sph} = zFDC_0/r,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $C_0$  — концентрация разряжающихся ионов в объеме раствора. Благодаря механизму сферической диффузии ток разряда цинка велик, несмотря на малую площадь поверхности вершин, на которых идет разряд металла.

Увеличение дифференциального выхода по току цинка связано с изменением потенциала электрода с рыхлым осадком в процессе электролиза (рис. 2).

На хронопотенциограмме (см. рис. 2) можно выделить несколько характерных участков. На первом участке (I), когда наблюдается существенное снижение абсолютной величины потенциала, скорость удлинения осадка максимальна (см. рис. 1). При этом, как показало видеонаблюдение, выделяется большое количество мелких пузырьков водорода, которые интенсивно перемешивают электролит в приэлектродном пространстве. Вто-

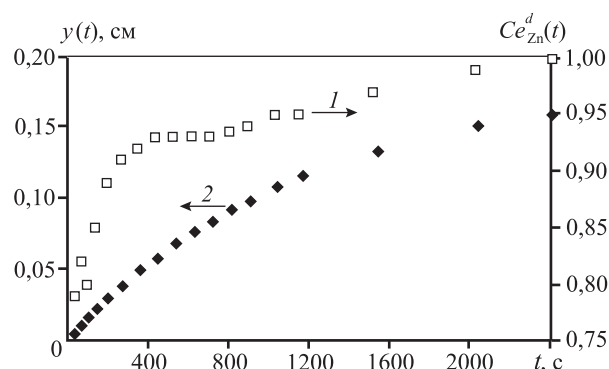


Рис. 1. Изменение дифференциального выхода по току цинка (I) и длины дендритов (2) в процессе гальваностатического электролиза. Представлены средние значения по 6 экспериментам

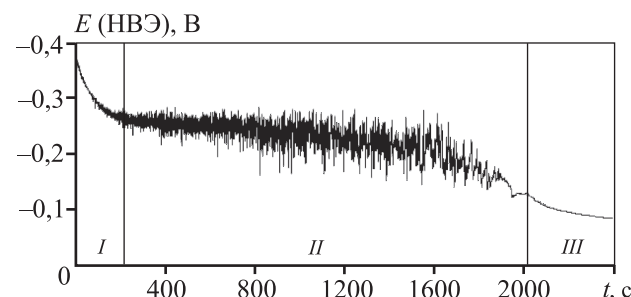


Рис. 2. Изменение потенциала  $E$  (НВЭ) при осаждении цинка в гальваностатических условиях

рой участок (II) характеризуется медленным изменением средней величины катодного потенциала при постепенном уменьшении скорости роста осадка. При этом увеличивается размер пузырьков водорода и возрастает амплитуда колебаний потенциала. Колебания потенциала вызваны экраннующим действием пузырьков водорода. Наконец, третий участок (III), когда происходит резкое снижение абсолютной величины потенциала (см. рис. 2) и прекращается выделение водорода, соответствует окончанию активного удлинения дендритов (см. рис. 1). На протяжении всего процесса дифференциальный выход по току цинка повышается, и после достижения потенциалов, соответствующих площадке предельного тока разряда ионов цинка на гладком электроде ( $-1,35$  В) (участок III на рис. 2), приближается к единице (см. рис. 1).

Наряду с уменьшением скорости роста осадка изменяются плотность рыхлых осадков цинка (рис. 3) и морфология дендритных частиц (рис. 4, а). В начальный период электролиза (участки I и II на рис. 2) происходит интенсивное удлинение дендритов (см. рис. 1) при небольшом увеличении толщины их ветвей. В этот период формируется осадок с низкой плотностью (I на рис. 3), состоящий из дендритов, образованных множеством тонких ветвей (тонкие дуги на рис. 4, в).

После смещения потенциала до значений, соответствующих прекращению видимого выделения водорода, удлинение дендритов практически останавливается. После этого, вследствие снижения диффузионных ограничений, осаждение цинка происходит не только на вершинах, но и на бо-

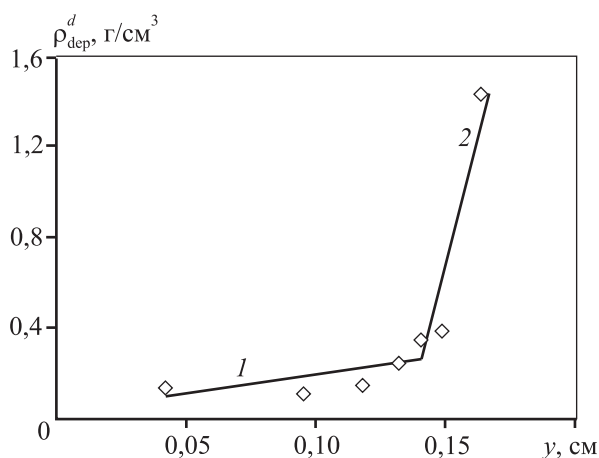


Рис. 3. Изменение дифференциальной плотности по толщине рыхлого осадка цинка

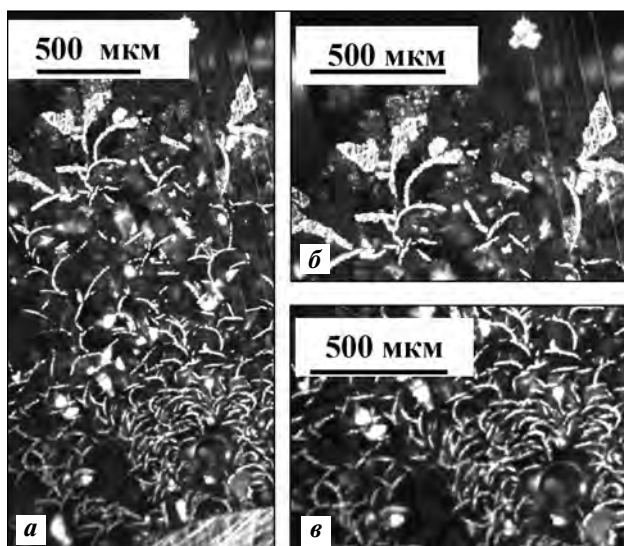


Рис. 4. Шлиф поперечного сечения электрода с рыхлым осадком цинка, полученным в течение 130 мин

а — общий вид; б — крупные сростки на фронте роста осадка; в — тонкие ветви дендритов у поверхности электрода

ковых поверхностях ветвей, что приводит к их утолщению. При этом наблюдаются резкое возрастание плотности рыхлого осадка (2 на рис. 3) и образование крупных частиц компактного металла на фронте роста осадка (рис. 4, б) [13, 22].

Как следует из представленных зависимостей, в определенный момент электролиза резко изменяются важные структурные характеристики осадка. Установить этот момент по изменению толщины осадка невозможно, так как длина дендритов не является определяющим условием изменения морфологии осадка. Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что существует связь между изменением физических свойств (плотности) рыхлых осадков и измеряемыми электрохимическими параметрами — такими, как потенциал и дифференциальный выход по току цинка. Измеряемым параметром, определяющим изменение свойств рыхлых осадков, можно считать выход по току водорода. Поскольку водород является побочным продуктом электролиза, нами был использован дифференциальный выход по току цинка.

На рис. 5 приведены данные, свидетельствующие о связи между плотностью рыхлого осадка цинка и дифференциальным выходом по току  $Se_{Zn}^d(t)$ . На графике выделены два участка: один соответствует рыхлым осадкам с мало меняющейся низкой плотностью, а другой относится к ус-

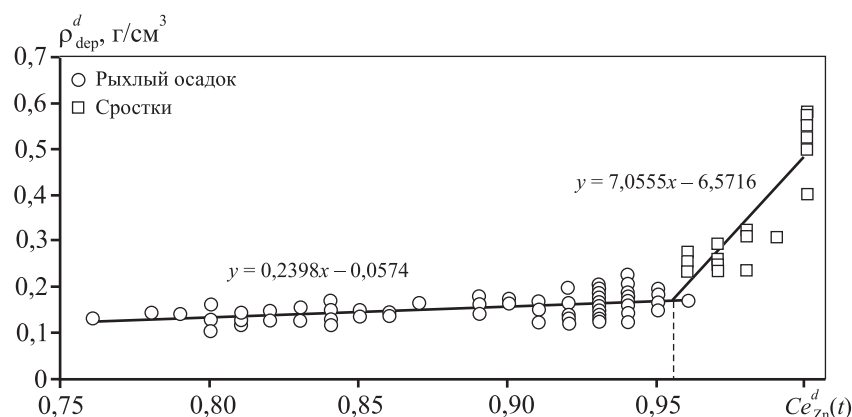


Рис. 5. Зависимость дифференциальной плотности рыхлого осадка от дифференциального выхода по току цинка

ловиям образования сростков и началу формирования «скорлупы» (резкое увеличение плотности осадка). Анализируя полученную зависимость, можно констатировать, что существенное изменение свойств рыхлого осадка цинка происходит при значении выхода по току, равном 0,96 (см. рис. 5). Это состояние характеризует переход от формирования дендритных частиц к росту компактного осадка. Таким образом, область электроосаждения однородных по свойствам рыхлых осадков цинка ограничена значением дифференциального выхода по току 0,96. Дальнейшее уве-

личение выхода по току приведет к образованию сростков на фронте роста осадка.

Принципиальной особенностью процесса выделения водорода при получении рыхлых осадков металлов являются стохастические явления при возникновении и отрыве пузырьков водорода. Поскольку дифференциальный выход по току металла определяют по объему водорода, данные получаются сильно зашумленными (рис. 6). При этом наблюдается устойчивый тренд в изменении выхода по току. Для описания зависимости дифференциального выхода по току цинка от времени

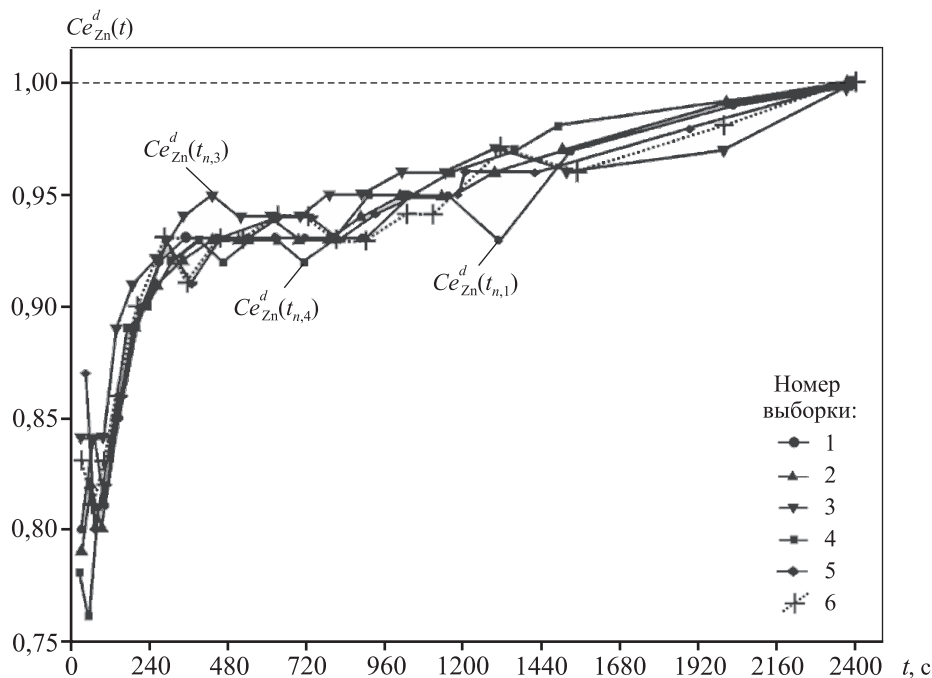


Рис. 6. Экспериментальные данные по  $Ce_{Zn}^d(t)$ , полученные в 6 сериях (выборках)

В каждой выборке выполнено по 19 замеров с различными сетками замеров времени  $\{t_{n,m}\}$



( $Ce_{Zn}^d(t)$ ) ранее была предложена следующая эмпирическая функция [13]:

$$Ce_{Zn}^d(t) = \frac{A + Bt}{C + Dt}, \quad (1)$$

где  $A, B, C, D$  — эмпирические константы.

При включении тока ( $t = 0$ ) выход по току определяется отношением коэффициентов  $A$  и  $C$ :  $Ce_{Zn}^d(0) = A/C$ .

Как было отмечено выше, значение дифференциального выхода по току для электроосаждения рыхлых осадков цинка со временем приближается к единице. В соответствии с уравнением (1)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} Ce_{Zn}^d(t) = B/D = 1.$$

С учетом этого факта можно сократить количество коэффициентов эмпирического уравнения, приняв  $B = D$ . Тогда получаем уравнение

$$Ce_{Zn}^d(t) = \frac{A + Bt}{C + Bt}. \quad (2)$$

Коэффициенты выражения (2) зависят от концентрации разряжающихся ионов в растворе, величины заданного тока, природы металла, но вид зависимости достаточно универсален [13, 22]. При известных коэффициентах  $A, B, C$  и с учетом значения дифференциального выхода по току, при котором происходит изменение плотности рыхлого

слоя (см. рис. 5), по уравнению (1) можно оценить продолжительность роста ( $t_{stop}$ ) однородного по свойствам рыхлого осадка:

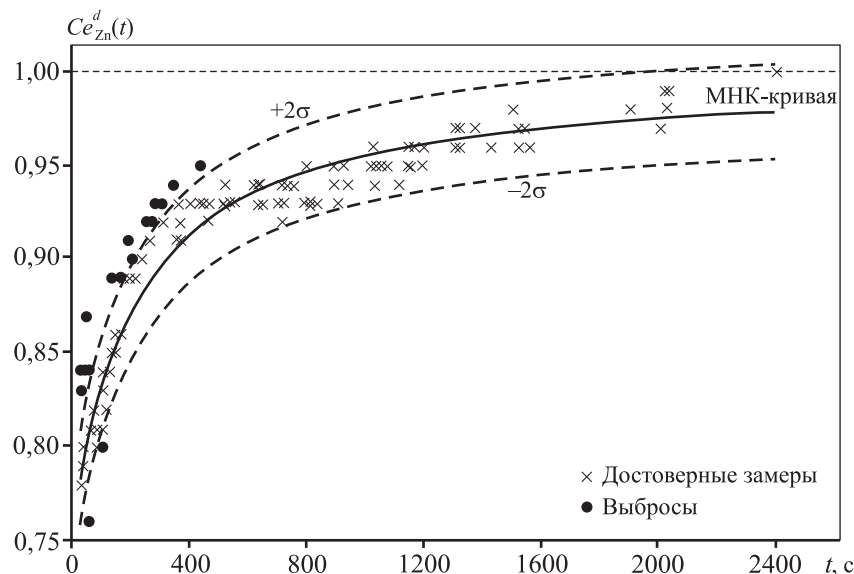
$$\frac{A + Bt_{stop}}{C + Bt_{stop}} = 0,96. \quad (3)$$

Чтобы оценить с помощью (3) время роста однородных по плотности рыхлых осадков цинка, необходимо определить с минимальной погрешностью значения коэффициентов эмпирического уравнения (2). В этой связи был проведен статистический анализ экспериментальных данных.

Экспериментальные значения дифференциального выхода по току цинка (см. рис. 6), полученные в 6 параллельных опытах, подвергались обработке как на основании стандартного статистического подхода (метод наименьших квадратов — МНК) [30], так и с помощью интервального оценивания [31, 32].

Расчет по МНК объединенной выборки (рис. 7) позволил получить следующие значения коэффициентов уравнения (2):  $A = 2,01$ ;  $C = 2,66$ ;  $B = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Отношение коэффициентов  $A/C = 0,76$  соответствует экспериментальному значению выхода по току цинка в первые минуты электролиза:  $Ce_{Zn}^d(t) = 0,75$  (см. рис. 1).

С помощью найденных коэффициентов была построена трубка (МНК по правилу « $\pm 2\sigma$ » [30])



**Рис. 7.** Результаты обработки МНК данных совокупной выборки по 6 сериям с использованием описывающей функции (2)

Объединенная выборка включала 114 замеров (достоверных замеров — 97, выбросов — 17)

Параметры МНК-кривой  $Ce_{Zn}^d(t) = (A + Bt)/(C + Bt)$ :  $A_{МНК} = 2,01$ ;  $B_{МНК} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ;  $C_{МНК} = 2,66$ ;  $\sigma_{МНК} = 1,24 \cdot 10^{-2}$

допустимых значений аппроксимирующей функции. В соответствии с этим стандартным правилом были выявлены выбросы (см. рис. 7). Следующим шагом обработки было прямое уменьшение интервалов неопределенности замеров объединенной выборки с устраненными выбросами. Однако из-за наличия существенных измерительных погрешностей результирующая трубка  $Ce_{Zn}^d(t)$  оказалась неудовлетворительной и существенно снижения погрешности стандартным методом наименьших квадратов получить не удалось, поэтому было применено интервальное оценивание [31–34].

В соответствии с интервальным подходом [31–34] была выполнена следующая последовательность процедур интервального оценивания:

- построено информационное множество допустимых значений параметров описывающей функции (2);

- по данному множеству рассчитана улучшенная (максимально узкая) трубка допустимых зависимостей  $Ce_{Zn}^d(t)$  с соответствующими нижней  ${}_{-}Tb(t)$  и верхней  ${}^{+}Tb(t)$  границами (рис. 7);

- с помощью интегрирования границ улучшенной трубки

$$W(t) = \int_0^t Ce_{Zn}^d(t) dt$$

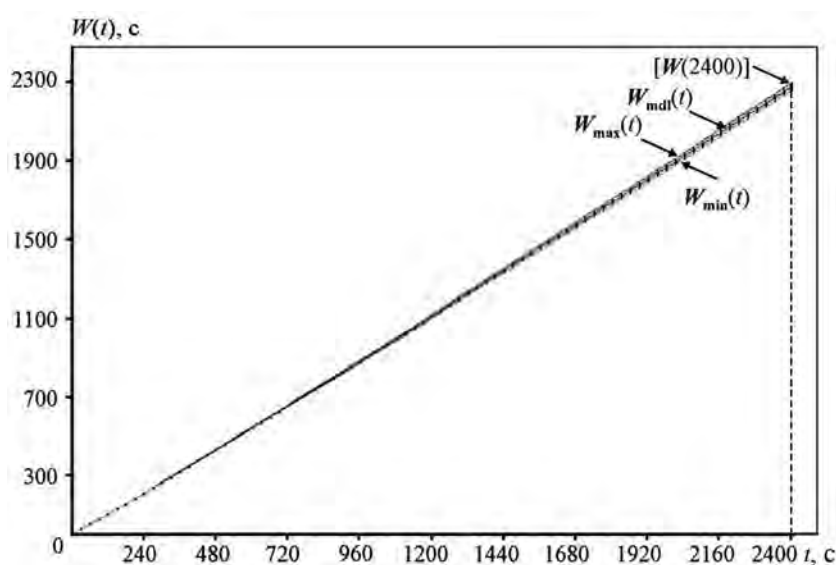
рассчитана уточненная трубка допустимых значений интеграла  $Ce_{Zn}^d(t)$  (рис. 8). Видно, что интегрирование позволило дополнительно сгладить ре-

зультат и существенно сузить трубку допустимых значений интеграла.

Отметим, что при умножении  $W(t)$  на силу заданного тока получается количество электричества, которое пошло на выделение металла. Физический смысл непосредственно самой величины интеграла  $W(t)$  можно представить как эффективное время осаждения металла, т.е. время, в течение которого при заданном токе происходит осаждение металла.

Использование зависимости (2) для интервального построения улучшенной трубки  $Ce_{Zn}^d(t)$  позволяет оценить продолжительность наращивания рыхлого осадка до образования сростков. Поскольку  $Ce_{Zn}^d(t)$  и интеграл от него ( $W(t)$ ) связаны между собой, то интервал неопределенности времени наращивания осадка можно найти из сопоставления графиков этих зависимостей (рис. 9, а и б), задавая значение выхода по току, при котором происходит существенное изменение плотности осадка (см. рис. 5),  $Ce_{Zn}^d(t) = 0,96$ . В результате проведенной оценки получили, что время  $t_{stop}$ , через которое требуется снять осадок с электрода, составляет  $t_{stop} \in [1062, 1157]$  с при длине интервала  $\Delta t_{stop} \approx 95$  с (рис. 9, б).

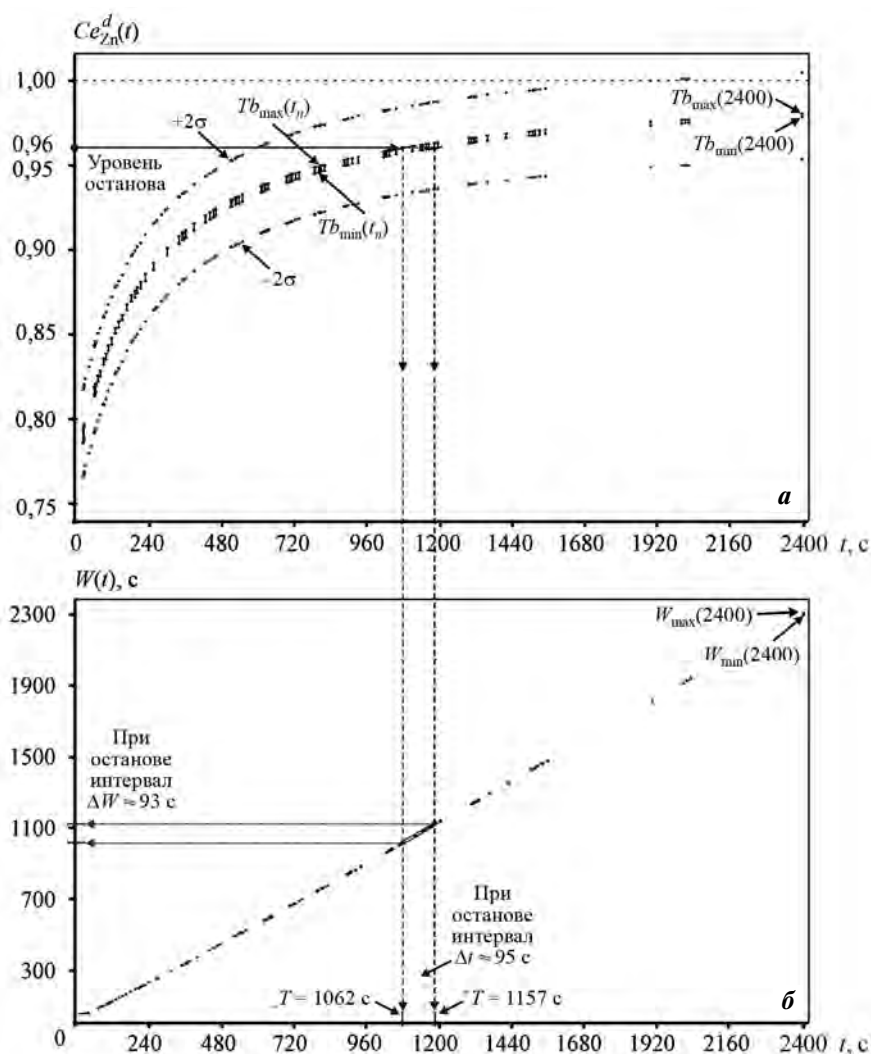
Таким образом, время наращивания осадка определено с точностью  $\pm 0,8$  мин, или  $\sim 4$  %. При использовании стандартного подхода даже меньшее отклонение по левой границе (см. рис. 9) составляет 9 мин, или  $\sim 47$  %, что является слишком грубой оценкой. Время электролиза, при котором



**Рис. 8.** Трубка допустимых значений интеграла  $W(t)$

Интервал  $[W(2400)]: W_{max}[(2400)] = 2296,5$  с;  $W_{min}[(2400)] = 2276,6$  с;  $W_{mdl}[(2400)] = 2256,5$  с;  $\Delta W = 19,9$  с





**Рис. 9.** Связь между трубкой интегральной функции и трубкой дифференциального выхода по току при использовании аппроксимирующей функции (2)

**а** – трубка  $Ce_{Zn}^d(t)$  зависимостей по МНК и трубка, улучшенная по интервальному оцениванию;

**б** – трубка интегральной функции  $Ce_{Zn}^d(t)$ ; отмечены интервал неопределенности момента съема и его величина

**а** –  $Tb_{max}(2400) = 2250,2$ ;  $Tb_{min}(2400) = 2243,3$ ;  $Tb_{mdl}(2400) = 2246,7$ ;  $\Delta Tb(2400) = 6,9$ ;  $2\sigma = 0,0256$ ;  $e_{max} = 0,0255$

**б** – интервал  $[W(2400)]$ :  $W_{max}(2400) = 2296,5$  с;  $W_{min}(2400) = 2276,6$  с;  $W_{mdl}(2400) = 2256,5$  с;  $\Delta W = 19,9$  с

будет достигнуто критическое значение выхода по току, равно  $19 \pm 0,8$  мин. Таким образом, для сохранения постоянной по всей длине плотности осадка длительность наращивания не должна превышать 19 мин.

## Заключение

С помощью комплекса электрохимических, волюмометрических измерений и метода видеофиксации определены зависимости толщины рыхлого осадка и дифференциальных значений выхода по току цинка от времени, расчи-

тано изменение плотности по толщине рыхлых осадков.

Показано, что значение дифференциального выхода по току цинка является показателем, характеризующим изменение плотности рыхлых осадков цинка. Для осаждения однородного по свойствам рыхлого осадка выход по току цинка не должен превышать 0,96.

Предложен способ определения периодичности удаления осадка в процессе гальваностатического электролиза для получения однородного по гранулометрическому составу порошка, основанный на использовании эмпирического уравнения.

Применение интервального подхода при обработке экспериментальных данных позволило существенно сузить трубку допустимых значений дифференциального выхода по току и, как следствие, определить с приемлемой точностью коэффициенты эмпирического уравнения и рассчитать время наращивания однородного по структуре осадка.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006) и в рамках государственного задания № 0836-2020-003.

## Литература/References

1. Neikov O.D., Naboychenko S.S., Yefimov N.A. Handbook of non-ferrous metal powders: Technologies and applications. 2-nd ed. Elsevier, 2019. DOI: 10.1016/C2014-0-03938-X.
2. Петрий О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 2. С. 159—193. Petrii O.A. Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials. *Russ. Chem. Rev.* 2015. Vol. 84. Iss. 2. P. 159—193. DOI: 10.1070/RCR4438.
3. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М.: Металлургия, 1987. Antsiferov V.N., Bobrov G.V., Druzhinin L.K. Powder metallurgy and sputtered coatings. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
4. Luca Mattarozzi, Sandro Cattarin, Nicola Comisso, Arianna Gambirasi, Paolo Guerriero, Marco Musiani, Lourdes Vázquez-Gómez, Enrico Verlato. Hydrogen evolution assisted electrodeposition of porous Cu—Ni alloy electrodes and their use for nitrate reduction in alkali. *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 140. P. 337—344. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.048.
5. Shin H.-C., Liu M. Three-dimensional porous copper—tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2005. Vol. 15. P. 582—586. DOI: 10.1002/adfm.200305165.
6. Blake J.P., Lathe A.J., Suresh K.B. Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 4331—4346. DOI: 10.1039/C4CC06638C.
7. Ullah S., Badshah A., Ahmed F., Raza R., Altaf A.A., Husain R. Electrodeposited zinc electrodes for high current Zn/AgO bipolar batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. Iss. 6. P. 3801—3811.
8. Mojtahedi M., Goodarzi M., Sharifi B., Khaki J.V. Effect of electrolysis condition of zinc powder production on zinc-silver oxide battery operation. *Energy Convers. Manag.* 2011. Vol. 52. Iss. 4. P. 1876—1880. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.11.001.
9. Nekouei R.K., Rashchi F., Amadeh A.A. Using design of experiments in synthesis of ultra-fine copper particles by electrolysis. *Powd. Tech.* 2013. Vol. 237. P. 165—171. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.01.032.
10. Nekouei R.K., Rashchi F., Ravanbakhsh A. Copper nanopowder synthesis by electrolysis method in nitrate and sulfate solutions. *Powd. Tech.* 2013. Vol. 250. P. 91—96. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.10.012.
11. Nikolić N.D., Vaštag D.D., Živković P.M., Jokić B., Branković G. Influence of the complex formation on the morphology of lead powder particles produced by the electrodeposition processes. *Adv. Powd. Tech.* 2013. Vol. 24. Iss. 3. P. 674—682. DOI: 10.1016/j.appt.2012.12.008.
12. Sharifi B., Mojtahedi M., Goodarzi M., Vahdati K.J. Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99. Iss. 1. P. 72—76. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.07.003.
13. Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions. *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 750. P. 9—18. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.04.031.
14. Orhan G., Gezgin J.G.G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powders obtained at high current densities. *Serb. Chem. Soc.* 2012. Vol. 77. Iss. 5. P. 651—665. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.03.003.
15. Nikolić N.D., Branković G., Popov K.I. Optimization of electrolytic process of formation of open and porous copper electrodes by the pulsating current (PC) regime. *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol. 125. Iss. 3. P. 587—594. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.10.013.
16. Nikolić N.D., Branković G., Pavlović M.G. Correlate between morphology of powder particles obtained by the different regimes of electrolysis and the quantity of evolved hydrogen. *Powd. Tech.* 2012. Vol. 221. P. 271—277. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.01.014.
17. Nikolić N.D., Branković G., Maksimović V.M. Influence of potential pulse conditions on the formation of honeycomb-like copper electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 635. P. 111—119. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.08.005.
18. Pavlović M.G., Pavlović L.J., Maksimović V.M., Nikolić N.D., Popov K.I. Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. Vol. 5. Iss. 12. P. 1862—1878.
19. Jagtap R.N., Rakesh N., Zaffar H.S., Malshe V.C. Prediction of morphology of copper powder particles by electrolysis.

- tive power for life and residual life of the zinc rich primer coatings with electrical measurement. *Prog. Org. Coat.* 2007. Vol. 58. Iss. 4. P. 253—258. DOI:10.1016/j.porgcoat.2006.08.015.
20. Kalendová A. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Prog. Org. Coat.* 2003. Vol. 46. Iss. 4. P. 324—332. DOI:10.1016/S0300-9440(03)00022-5.
  21. Соколовская Е.Е., Осипова М.Л., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б., Савельев А.М., Мухамедеев Ф.Ф. Анализ структурных изменений осадка на основе мониторинга промышленного электролиза медных порошков разных марок. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2012. No. 1. С. 7—13.  
Sokolovskaya E.E., Osipova M.L., Murashova I.B., Darintseva A.B., Savelyev A.M., Mukhamadeev F.F. Analysis of structural variations of the precipitate based on monitoring the industrial electrolysis of copper powders of various brands. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2013. Vol. 54. No. 6. P. 497—503. DOI: 10.3103/S1067821213060291.
  22. Ostanina T.N., Rudoy V.M., Nikitin V.S., Darintseva A.B., Demakov S.L. Change in the physical characteristics of the dendritic zinc deposits in the stationary and pulsating electrolysis. *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 784. P. 13—24. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.11.063.
  23. Nikolić N.D., Branković G., Pavlović M.G., Popov K.I. The effect of hydrogen co-deposition on the morphology of copper electrodeposits. II. Correlation between the properties of electrolytic solutions and the quantity of evolved hydrogen. *J. Electroanal. Chem.* 2008. Vol. 621. Iss. 1. P. 13—21. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.04.006.
  24. Nikolić N.D., Popov K.I., Pavlović L.J., Pavlović M.G. The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. The concept of effective overpotential. *J. Electroanal. Chem.* 2006. Vol. 588. Iss. 1. P. 88—98. DOI: 10.1016/j.jelechem.2005.12.006.
  25. Nikolić N.D., Pavlović L.J., Pavlović M.G., Popov K.I. Morphologies of electrochemically formed copper powder particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen. *Powd. Tech.* 2008. Vol. 185. Iss. 3. P. 195—201. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.10.014.
  26. Якубова Т.В., Мурашова И.Б. Моделирование электрокристаллизации рыхлого осадка из водного раствора. Локализация реакции восстановления водорода и пути его удаления. *Электрохимия.* 1995. Т. 31. С. 463—486.  
Yakubova T.V., Murashova I.B. Modeling of electrocrystallization of loose deposits from aqueous solution. Localization of hydrogen reduction reaction and ways of its removal. *Elektrokhimiya.* 1995. Vol. 31. P. 463—486 (In Russ.).
  27. Осипова М.Л., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б., Онучина Д.Л. Выход по току дендритного медного осадка для порошка марки ПМС11 как параметр, определяющий его структуру. *Гальванотехника и обраб. по поверхности.* 2012. Т. 19. No. 3. С. 35—41.  
Osipova M.L., Murashova I.B., Darintseva A.B., Onuchina D.L. Current efficiency of dendritic copper deposit for PMS11 powder as a parameter determining its structure. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti.* 2012. Vol. 19. No. 3. P. 35—41 (In Russ.).
  28. Останина Т.Н., Рудой В.М., Никитин В.С., Даринцева А.Б., Залесова О.Л., Поротникова Н.М. Определение поверхности дендритных электролитических порошков цинка и оценка ее фрактальной размерности. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2014. No. 3. С. 15—20.  
Ostanina T.N., Rudoy V.M., Nikitin V.S., Darintseva A.B., Zalesova O.L., Porotnikova N.M. Determination of the surface of dendritic electrolytic zinc powders and evaluation of its fractal dimension. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 1. P. 47—51. DOI: 10.3103/S1067821216010120.
  29. Diggle J.W., Despić A.R., Bockris J.O. The mechanism of the dendritic crystallization of zinc. *J. Electrochem. Soc.* 1969. Vol. 116. Iss. 11. P. 1503—1514. DOI: 10.1149/1.2411588.
  30. Р 40.2.028—2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендации по построению градуировочных характеристик. Оценивание погрешностей (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов. М.: Госстандарт, 2003.  
R 40.2.028—2003. Recommendations. The state system for providing uniqueness of measuring. Recommendations on building the calibration characteristics. Estimation of errors (uncertainties) of linear calibration characteristics by application of the least square means method. Moscow: Goststandart, offic. ed. (In Russ.).
  31. Jaulin L., Kieffer M., Didrit O., Walter E. Applied interval analysis. London: Springer-Verlag, 2001.
  32. Shary S.P. Finite—dimensional interval analysis. URL: <http://www.nsc.ru/interval/Library/InteBooks> (accessed: 01.09.2019).
  33. Kumkov S.I. An estimation problem of chemical process with confluent parameters: An interval approach. *Reliable Comput.* 2016. Vol. 22. P. 15—25.
  34. Kumkov S.I., Mikushina Yu.V. Interval approach to identification of catalytic process parameters. *Reliable Comput.* 2014. Vol. 19. Iss. 2. P. 197—214.